Das Pentoylen,

seine bromirten Derivate

und

deren mögliche geometrischen Isomeren.

Inaugural-Dissertation

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Königl. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Hermann Rahne

aus Zerbst i. Anh.

Druck von Emil Freter in Leipzig.

1889.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545819_0149

Das als Ausgangsmaterial dienende normale Pentoylen war bisher nicht bekannt.

Reboul[1]) beschreibt Versuche über ein Valerylen, welches er durch Erhitzen von rohem Fuselölamylbromid mit alkoholischem Kali im Rohr auf 160° C. erhalten hat. Er giebt diesem Kohlenwasserstoff, der nach ihm bei 44—46° siedet, die Formel $CH_3-C\equiv C-CH_2-CH_3$, während seine Bildung aus dem Gährungsamylalkohol zu der Annahme berechtigt, dass ein Gemenge der beiden isomeren Kohlenwasserstoffe $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C=C=CH_2$ und $CH_3-C\equiv C-CH_2-CH_3$, keineswegs aber der einheitliche Körper $CH_3-C\equiv C-CH_2-CH_3$ vorlag.

Auf Veranlassung meines hochverehrten Lehrers, des Herrn Prof. Dr. J. Wislicenus,

[1]) Ann. 131,238; 135,372.

unternahm ich es, das normale Pentoylen und seine bromirten Derivate näher zu untersuchen.

Der Weg, der mich zum Pentoylen führte, möge hier kurz angedeutet werden.

Äthylacetessigester giebt nach dem Verseifen das Methylpropylketon, welches durch Hydrogenisation in das Methylpropylcarbinol übergeht. Durch Umwandlung dieses Carbinols in das Bromür und Abspaltung von Bromwasserstoff erhält man das Pentylen, und aus diesem Kohlenwasserstoff endlich durch Anlagerung zweier Bromatome und Abspaltung von zwei Molekulen Bromwasserstoff das Pentoylen.

Darstellung des Methylpropylketons.

$CH_3 - CO - CH_2 - CH_2 - CH_3$.

Eine abgewogene Menge Äthylacetessigester[1]) wird mit einem geringen Überschuss der berechneten Menge 10procentiger wässeriger Kalilauge auf dem Sandbade verseift. Nach Beendigung der Umsetzung wird das aufschwimmende Öl von der wässerigen Flüssigkeit getrennt, letztere

[1]) Ann. 186,187.

einige Male mit Äther ausgezogen. Die ätherischen Auszüge werden nach dem Trocknen und Abdestilliren des Äthers mit dem Öle vereinigt und fraktionirt. Bei der rohen Destillation siedet die Flüssigkeit zwischen 95 und 110° C. Nach wiederholtem Fraktioniren erhält man den Siedepunkt des Methylpropylketons bei 100—102°.

Grimm[1]) hat dieses Keton durch Destillation von essigsaurem und buttersaurem Calcium dargestellt und giebt den Siedepunkt bei 99—101°C. an.

Überführung des Methylpropylketons in das Carbinol.

$$CH_3 - CH(OH) - CH_2 - CH_2 - CH_3.$$

Die Angaben[2]) über die Reduktion des Methylpropylketons vermittelst 2procentigen Natriumamalgams bei Temperaturen von 40—50° erwiesen sich als nicht anwendbar.

Eine überraschend günstige Reduktion gelang auf folgendem Wege.

Das Keton wurde im doppelten Volumen-Äther gelöst und mit dem 2—3fachen Volumen Wasser

[1]) Ann. 157,252.

[2]) Ber. 9,925.

in einen Kolben gebracht, der mit Rückflusskühler in Verbindung stand und durch Kältemischung gekühlt wurde. Hierauf wurde die doppelte Menge des berechneten Natriums in kleinen Stücken langsam eingetragen. Alsdann wurde die ätherische Schicht abgehoben, die wässerige, sehr stark alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure neutralisirt und 4 — 5mal mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherischen Lösungen wurden getrocknet, und nach dem Abdestilliren des Äthers der Rückstand destillirt. Das rohe Produkt siedete zwischen 108 und 130°, bei welcher Temperatur Zersetzung eintrat. Nach wiederholtem Fraktioniren erhielt man den Siedepunkt des Methylpropylketons bei 118 — 119½° C. Saytzeff-Wagner[1]) geben den Siedepunkt bei 118,5° an.

Darstellung des Methylpropylcarbinolbromürs.

$CH_3 — CHBr — CH_2 — CH_2 — CH_3$.

Sättigt man das Carbinol mit Bromwasserstoff und lässt die Flüssigkeit in geschlossenen Ge-

[1]) Ber. 9,925.

fässen einige Tage stehen, so hat sich nach dieser Zeit eine Ölschicht abgeschieden, welche ein Gemenge ist von neugebildetem Bromür und unverändertem Carbinol. Nach wiederholter Operation, selbst nach dem Erwärmen in Röhren auf 100° gelingt es nicht, ein reines Bromprodukt zu erhalten. Es muss deshalb ein anderer Weg eingeschlagen werden.

Man bringt das Carbinol mit amorphen Phosphor in einen Kolben, der mit Tropftrichter und Kühler verbunden ist und durch Eis gekühlt wird. Durch den Tropftrichter wird ein Überschuss des berechneten Broms langsam zugegeben, weil sonst eine starke Bromwasserstoffentwicklung eintritt. Ist alles Brom eingetragen, so wird die braune Flüssigkeit vom Phosphor abfiltrirt, abwechselnd mit Wasser und Natronlauge gewaschen, getrocknet und fraktionirt. Das rohe Produkt siedet bei 110—116°, ein genaues Ausfraktioniren ergiebt 113—114°. Eltekoff[1]) giebt 113° an.

---

[1]) Ber. 8,1244.

Darstellung von Pentylen[1]).

$CH_3 - CH = CH - CH_2 - CH_3$.

25procentige alkoholische Kalilauge wurde in einem Kolben im Wasserbade am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Der Rückflusskühler stand in Verbindung mit einem abwärts gerichteten Kühler, dessen unteres Ende in eine sehr stark durch Kältemischung gekühlte Vorlage mündete. Durch einen Tropftrichter wurde das Carbinolbromür tropfenweise in die siedende alkoholische Kalilauge eingetragen, jeder einfallende Tropfen bewirkte die Bildung von Dämpfen, welche im Rückflusskühler von Alkohl grossentheils befreit, durch den senkrecht stehenden Kühler stark abgekühlt, sich in der Vorlage verdichteten. Nach Beendigung der Reaktion hatte sich in der Vorlage eine farblose, lauchartig riechende Flüssigkeit angesammelt, ein Gemisch von Pentylen und wenig Alkohol. Das Pentylen wurde durch Waschen mit Wasser vom Alkohol befreit und fraktionirt. Es siedete konstant zwischen 35 und 37°.

---

[1]) Ann. 175,373.

Anlagerung von Brom an das Pentylen.

$CH_3 — CHBr — CHBr — CH_2 — CH_3$.

Zur Überführung des Pentylens in das Dibromür bringt man das Pentylen in einen stark gekühlten Kolben, der mit Tropftrichter und Rückflusskühler in Verbindung steht. Durch den Tropftrichter wird etwas weniger als die berechnete Menge Brom sehr langsam zugegeben. Jeder einfallende Tropfen verursacht ein starkes Zischen, bei schnellerem Bromzusatz tritt starke Bromwasserstoffentwicklung und Erwärmung des Kolbens ein, wobei das Pentylen gasförmig im Kühlrohr aufsteigt. Ist ungefähr die Hälfte des Broms eingetragen, so lässt die Heftigkeit der Reaktion nach; und sobald die Flüssigkeit eine nicht verschwindende rotgelbe Färbung angenommen hat, ist die Bromirung beendet. Jetzt wird das Reaktionsprodukt abwechselnd mit Wasser und Natronlauge gewaschen und nach dem Trocknen fraktionirt. Die Destillation ist von bedeutender Bromwasserstoffentwicklung begleitet. Der Vorlauf beginnt bei 178°, die Hauptmenge siedet bei 182—185°, oberhalb 190° hinter-

bleibt ein dunkelbrauner harziger Rückstand. Saytzeff-Wagner[1]) geben den Siedepunkt bei 178° an.

Monobrompentylen.

$CH_3 - CH = CBr - CH_2 - CH_3$.

Versetzt man das Pentylendibromür mit einem geringen Überschuss 25procentiger alkoholischer Kalilauge, so findet schon in der Kälte eine Einwirkung statt. Die Flüssigkeit erwärmt sich und scheidet Bromkalium aus. Es ist vortheilhaft, durch Zufuhr von Wärme die Reaktion zu Ende zu führen. Man erwärmt etwa 1 Stunde auf 60—75°, lässt erkalten und verdünnt mit Wasser, wobei sich ein schweres rotbraunes Öl ausscheidet. Man trennt dieses Öl im Scheidetrichter von der überstehenden Bromkaliumlösung, trocknet und fraktionirt. Bei der Destillation erhält man ein bei 115—116° siedendes farbloses Öl, welches bei längerem Stehen eine gelbe Farbe annimmt und einen etwas stechenden Geruch besitzt.

---

[1]) Ann. 179,307.

Dieser Körper erwies sich als ein Monobrompentylen, er ist jedenfalls mit dem von Fittig[1] durch Zersetzung der Dibromhydroäthylcrotonsäure mit Soda dargestellten Bromamylen identisch.

I. 0,2650 gr. Substanz gaben 0,3325 gr. AgBr
II. 0,3138 gr. „ „ 0,3995 gr. „

Berechnet für	Gefunden	
$CH_3—CH=CBr—CH_2—CH_3$	I,	II,
53,69% Br.	53,39	54,17% Br.

Pentoylen.

$$CH_3—C\equiv C—CH_2—CH_3.$$

Das Monobrompentylen wurde mit einem geringen Überschuss von 25procentiger alkoholischer Kalilauge in Röhren eingeschlossen und 5–6 Stunden auf 140–150° erhitzt. Nach dem Erkalten wurden die Röhren geöffnet und der Röhreninhalt stark mit Wasser verdünnt. Die wässerige Flüssigkeit besass einen sehr stark lauchartigen Geruch, ein Zeichen, dass sich ein Kohlenwasserstoff gebildet hatte; doch ist der-

[1]) Ann. 200,30.

selbe auch in stark verdünntem Alkohol leicht löslich, sodass es nicht gelang, den Kohlenwasserstoff zu isoliren.

Es wurde nun versucht, das Pentoylen durch Erhitzen des Monobrompentylens mit alkoholischem Kali im Wasserbade, ähnlich dem Pentylen, darzustellen.

Der Kohlenwasserstoff wurde jetzt als eine wasserhelle, schwach lichtbrechende, sehr leichte Flüssigkeit erhalten, die einen sehr stark lauchartigen Geruch besitzt und bei 51 -53° siedet, während der von Reboul dargestellte isomere Körper zwischen 44 und 46° siedet. Die alkoholische Kalilauge, welche noch Pentoylen gelöst hielt, wurde im Ölbade abdestillirt. Das Destillat schied nach dem Verdünnen mit Wasser ein helles Öl aus, das sich als unzersetztes Monobrompentylen erwies. Die Zersetzung ist demnach nicht vollständig.

Anlagerung von Bromwasserstoff an das Pentoylen.

Das Pentoylen wird mit dem 5 6 fachen Volumen von bei 0° gesättigter Bromwasserstoff-

säure in einen Cylinder gebracht und 1—2 Stunden tüchtig durchgeschüttelt. Der Kohlenwasserstoff nimmt eine rote, endlich dunkelbraune Färbung an. Hierauf lässt man das Reaktionsgemisch einen halben Tag bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Nach Verlauf dieser Zeit verdünnt man stark mit Wasser, wobei sich ein schweres Öl am Boden absetzt. Dieses Öl wird mit Natronlauge und Wasser gewaschen, getrocknet und destillirt. Es lässt sich nur eine Fraktion sondern. Das rohe Produkt siedet zwischen 110 und 114°, bei gegen 117° tritt Zersetzung ein. Nach mehrmaligem Fraktioniren erhält man bei 112—113° ein farbloses Öl von süsslichem Geruch, welches bei längerem Stehen eine gelbe, schwach rötliche Färbung und einen etwas stechenden Geruch annimmt.

Bei einem weiteren Versuche wurde das 10 fache Volumen Bromwasserstoffsäure angewendet und etwa 3 Stunden geschüttelt. Nach zweitägigem Stehen wurde das Reaktionsgemisch wie oben behandelt. Die Hauptmenge siedete bei 112—113°, und bei 117° trat wieder unter sehr starker Bräunung des geringen Rückstandes Zersetzung ein.

Es wird demnach durch Anlagerung von Bromwasserstoff an das Pentoylen nicht ein Gemenge von Dibromür und Monobromür, sondern nur das Letztere erhalten, für welchen Körper die Analysen den verlangten Bromgehalt lieferten.

I. 0,2209 gr. Substanz gaben 0,2801 gr. AgBr.
II. 0,2283 gr. „ „ 0,2902 gr. „

Berechnet für	Gefunden	
$CH_3—CH=CBr—CH_2—CH_3$	I.	II.
53,69% Br.	53,96	54,10% Br.

Einwirkung von Brom auf das Pentoylen.

Man bringt das Pentoylen in einen durch Kältemischung stark gekühlten Kolben, der mit Kühler und Tropftrichter verbunden ist. Durch den Trichter lässt man etwas weniger als die berechnete Menge Brom sehr langsam zufliessen. Die Einwirkung ist eine äusserst energische. Jeder Tropfen verursacht heftiges Zischen, bei schnellerer Zugabe von Brom bildet sich unter starker Erwärmung des Kolbens massenhaft Bromwasserstoff. Wenn die Flüssigkeit eine gelbrote Färbung angenommen hat, wird dieselbe

mit Natronlauge und Wasser gewaschen und getrocknet. Unter gewöhnlichem Druck tritt beim Destilliren des Öls sehr starke Zersetzung ein, es muss deshalb im Vakuum destillirt werden.

Man erhält unter 15 mm. Druck und bei 114—115° ein gelbes, schweres Öl, welches einen schwach campherartigen Geruch besitzt und die Augen zu Thränen reizt.

Die Analysen ergaben diesen Körper als ein Dibromür CH_3--CBr=CBr--CH_2—CH_3.

I. 0,4185 gr. Substanz gaben 0,6914 gr. AgBr.
II. 0,3264 gr. „ „ 0,5400 gr. „
III. 0,5285 gr. „ „ 0,8676 gr. „

Berechnet für	Gefunden		
CH_3—CBr=CBr—CH_2—CH_3	I.	II.	III.
70,17% Br.	70,30;	70,37;	69,83% Br.

Anlagerung von Brom an das Dibromür. Darstellung des Pentoylentetrabromürs.

Zu der in einer Kältemischung befindlichen abgewogenen Menge von Pentoylendibromür wurde die berechnete Menge Brom tropfenweise zugegeben. Nach mehrtägigem Stehen im ge-

schlossenen Gefäss wurde ein trockner Luftstrom hindurch geleitet, bis die Flüssigkeit entfärbt war. Nach dem Wägen des vorher tarirten Gefässes wurde dasselbe Gewicht erhalten, ein Zeichen, dass entweder das erwartete Tetrabromür sich nicht gebildet hatte, oder die beiden Bromatome sehr schwach gebunden waren.

Bei einem zweiten Versuche wurde das Dibromür in Schwefelkohlenstoff gelöst und ein Überschuss von Brom, ebenfalls in Schwefelkohlenstofflösung, langsam zugegeben. Nach zehntägigem Stehen in einer Kältemischung, die täglich zweimal erneuert wurde, unter Licht- und Luftabschluss wurde wieder ein trockner Luftstrom durch die Flüssigkeit geleitet, die jetzt beim Öffnen des Gefässes eine Entwicklung von Bromwasserstoff erkennen liess.

Ein Versuch, das Produkt zu destilliren, wurde nicht unternommen.

Die Analysen gaben Zahlen, welche zwar mit den für das Tetrabromür verlangten nicht ganz übereinstimmten, doch bewiesen, dass der weitaus grösste Theil des Dibromürs durch Aufnahme von Brom in das Tetrabromür übergegangen war.

I. 0,3185 gr. Substanz gaben 0,6049 gr. AgBr
II. 0,2850 „ „ „ 0,5429 „ „
III. 0,2996 „ „ „ 0,5743 „ „
IV. 0,3360 „ „ „ { 0,0735 „ H_2O / 0,2240 „ CO_2

Berechnet für $CH_3—CBr_2—CBr_2—CH_2—CH_3$	Gefunden I.	II.	III.	IV.
82,47% Br.	80,81;	81,05;	81,54	— % Br
15,46% C.	—	—	—	17,00% C
2,06% H.	—	—	—	2,42% H

Zersetzung des Tetrabromürs.

Dieser Versuch wurde in der Absicht unternommen, ein geometrisch Isomeres des Pentoylendibromürs darzustellen. Dass man zu einer solchen Annahme berechtigt war, zeigt folgende Überlegung.

Aus dem Pentoylendibromür erhält man durch Addition von Brom ein Tetrabromür, welches durch Abspaltung von Brom wieder in ein Dibromür übergehen muss. Wenn nun das durch Anlagerung von Bromwasserstoff an das Pentoylen erhaltene Monobrompentylen verschieden war von dem Monobromür, welches durch Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem Pentylendibromür er-

halten wurde, so konnte man auch eine Verschiedenheit der beiden Dibromüre vermuten. Diese Annahme wurde durch den Versuch bestätigt.

Eine abgewogene Menge des Tetrabromürs wurde in der hinreichenden Menge absoluten Alkohols gelöst und in einen mit Rückflusskühler verbundenen Becherkolben gebracht. Jetzt wurde etwas mehr als die berechnete Menge reinen Zinkstaubs in kleinen Portionen zugegeben und, da bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung stattfand, im Wasserbade langsam erwärmt. Bei 60—65° trat stürmische Reaktion ein, die nach Verlauf von etwa 10 Minuten beendigt war. Hierauf liess man erkalten und filtrirte vom unveränderten Zinkstaub ab. Das Filtrat wurde mit Wasser verdünnt, wobei sich ein schweres Öl, ein Gemenge von Pentoylen und Dibromür am Boden absetzte. Nach dem Trocknen des Öles wurde zunächst das Pentoylen im Vakuum verflüchtigt, dann fraktionirt. Der Siedepunkt wurde unter 16—17 mm. Druck bei 117—118° gefunden.

Die Analyse ergab diese Verbindung als ein Dibromür.

I. 0,5269 gr. Substanz gaben 0,8697 gr. AgBr.
II. 0,3062 gr. „ „ 0,5079 gr. „

Berechnet für	Gefunden	
$CH_3—CBr=CBr—CH_2—CH_3$	I.	II.
70,17% Br.	70,22;	70,54% Br.

Zur Constitution der beiden Monobrompentylene und Pentoylendibromüre.

Die beiden Monobrompentylene und Pentoylendibromüre, deren völlig gleiche Zusammensetzung durch die Analyse erwiesen ist, sind schon ihrer Bildung nach als isomere Verbindungen charakterisirt. Nach den früheren Anschauungen über die Isomerie solcher Verbindungen ist eine Erklärung dieser Thatsachen nicht möglich. Durch die von Wislicenus ausgearbeitete Theorie über die räumliche Anlagerung der Atome erhält man ein vollkommen klares und deutliches Bild über die Ursachen der Verschiedenheit obiger Verbindungen.

Zunächst soll die geometrische Constitution der beiden Monobrompentylene festgestellt werden.

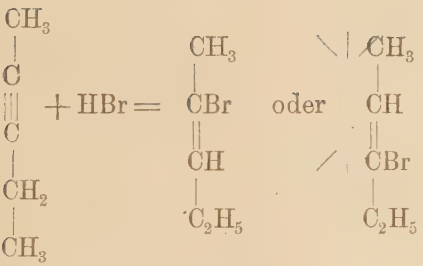
Die beiden Monobrompentylene enthalten zwei zweiwertig mit einander verbundene Kohlenstoffatome, an welche die Radikale C_2H_5, CH_3, H und Br derart angelagert sein können, dass die Methyl- und Äthylgruppe sich entweder auf derselben Seite der gemeinschaftlichen Axe, also plansymmetrisch, oder auf verschiedenen Seiten derselben, also centrisch-symmetrisch befinden können.

Nachfolgende Gebilde veranschaulichen das eben Gesagte.

$$\begin{array}{ccc} CH_3 - C - H & & CH_3 - C - H \\ & \text{oder} & \| \\ C_2H_5 - C - Br & & Br - C - C_2H_5 \\ \text{I.} & & \text{II.} \end{array}$$

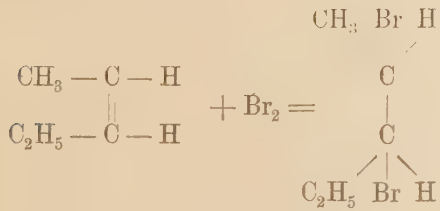
Welche Formel dem einen und dem andern Monobromür zukommt, lässt sich sehr leicht darthun.

Das Monobromür von 112 — 113° Sp. ist entstanden durch Anlagerung von Bromwasserstoff an Pentoylen, ihm muss unbedingt Formel I. zukommen, also:

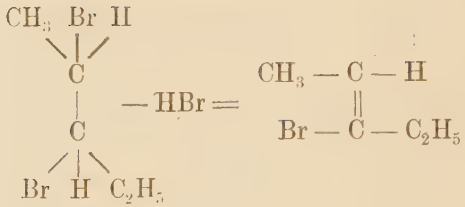


Pentoylen Sp. 112—113°

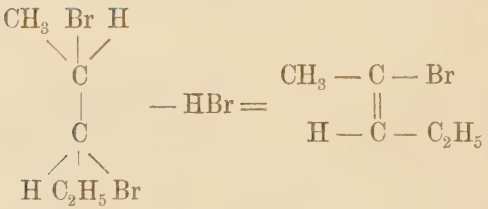
Das Monobromür von 115—116° Sp. muss demnach die Formel II erhalten und leitet sich dann von einem Pentylen ab, in welchem die beiden Alkyle correspondirende Stellung haben.



Unter dem Einflusse der grösseren Affinität muss nun Drehung erfolgen, beim nachherigen Austritte von Bromwasserstoff aber das geometrisch isomere Monobromür entstehen.



oder:



Das Experiment selbst giebt noch einen treffenden Beweis für die Constitutionsverschiedenheit beider Monobromüre.

Es wurde das Verhalten beider Verbindungen Bromwasserstoff entziehenden Reagenzien gegenüber näher untersucht.

Je 1 gr. beider Körper wurde mit der berechneten Menge Natrium, als Natriumäthylat, in Röhren eingeschlossen und 10—15 Minuten im Wasserbad auf 100° erwärmt. Nach Verlauf dieser Zeit wurden die Röhren geöffnet, der Inhalt mit Wasser verdünnt und mit Salpetersäure

angesäuert. Nachdem vom unveränderten Öl abfiltrirt war, wurde das Filtrat mit Silbernitrat versetzt. Die Röhre, welche das Monobrompentylen vom Siedepunkt 112—113° enthielt, hatte den meisten Bromwasserstoff abgespalten, die andere Röhre mit der bei 115—116° siedenden Verbindung bedeutend weniger.

Es ergab:

a) das Bromür von 112—113° Sp. 0,2675 gr. AgBr
b) „ „ „ 115—116° „ 0,1094 „ „

Es waren zersetzt:

a) 25,85%.
b) 11,77%.

Bei einem zweiten Versuche war der Unterschied noch grösser. Die beiden Verbindungen wurden wieder in Röhren eingeschlossen und im Wasserbade erwärmt. Es wurde jetzt jedoch eine geringere Temperatur, nämlich 60—65°, und eine längere Einwirkungszeit, 30—45 Minuten, angenommen. Nach dem Erkalten wurden die Röhren wie beim ersten Versuch behandelt.

Es ergab:

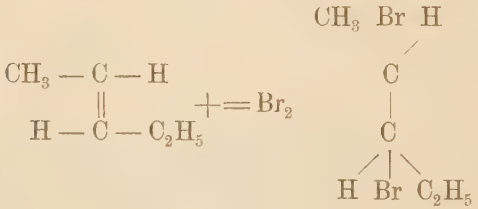
a) das Bromür von 112—113° Sp. 0,1167 gr. AgBr
b) „ „ „ 115—116° „ 0,1748 „ „

Es waren zersetzt:

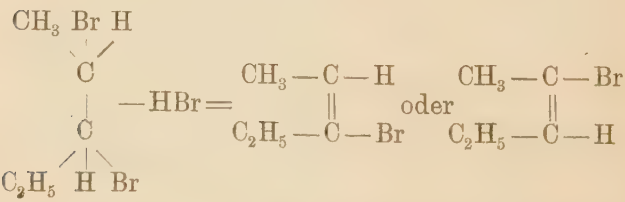
a) 43,08 %.

b) 17,48 %.

Dass das Monobrompentylen von 115—116° Sp. sich folglich von einem Pentylen mit correspondirender Lage der Methyl- und Äthylgruppe ableitet, wurde oben gezeigt. Aus einem Pentylen dagegen mit centrisch-symmetrischer Lage der Alkyle müsste das Monobromür von 112—113° Sp. entstehen, also:



es muss die Drehung erfolgen:



Es müsste somit ein Bromür erhalten worden sein, welches mit dem durch Anlagerung von

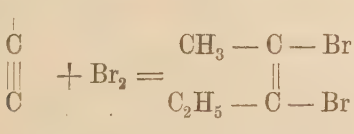
Bromwasserstoff an das Pentoylen erhaltenen Körper identisch ist und eine gleiche Menge Bromwasserstoff abspaltet, was jedoch nicht der Fall war.

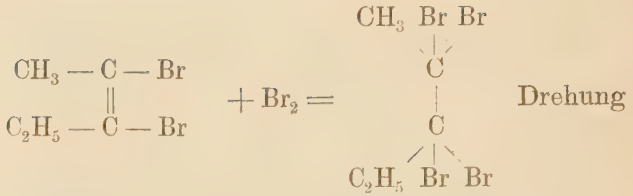
Es sind somit sichere Beweise für die Constitutionsverschiedenheit beider Verbindungen erbracht.

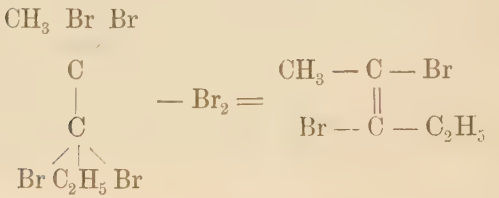
Nach Feststellung der Constitution beider Monobromüre handelt es sich um die Ermittelung derjenigen der beiden Pentoylendibromüre, welche sich ebenfalls durch räumliche Gebilde ausdrücken lässt.

I. II.

Die direkte Bildung aus Pentoylen ergiebt für das Dibromür von 114—115° Sp. die Formel I. Es bleibt für das Dibromür von 117—118° Sp. daher die Formel II übrig, welche auch der Bildung aus dem Tetrabromür entspricht.







Es wurde nun das Verhalten beider Dibromüre bromentziehenden Mitteln gegenüber studirt, um den Beweis für die Richtigkeit unserer Behauptung zu erbringen.

Je 2 gr. der Dibromüre wurde in der gleichen Menge absoluten Alkohols gelöst und mit 1 gr. reinen Zinkstaub in Röhren eingeschlossen und neben einander im Wasserbade langsam auf 60° erwärmt. Hierauf kühlte man langsam bis auf 40° ab und setzte zum völligen Erkalten beide Röhren in kaltes Wasser. Nach dem Öffnen wurde der Röhreninhalt vom unveränderten Zinkstaub abfiltrirt, mit wenig Alkohol nachgespült und mit Wasser verdünnt. Nach der

Trennung vom unzersetzten Öl wurde die Flüssigkeit mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat versetzt. Das Resultat war folgendes:

a) aus dem Dibromür von 114—115° Sp. wurden erhalten 1,2917 gr. AgBr,

b) aus dem Dibromür von 117—118° Sp. wurden erhalten 0,8851 gr. AgBr.

Zersetzt waren:

a) 39,22%.

b) 27,40%.

Bei einem zweiten Versuch wurde je 1,5 gr. beider Dibromüre mit der gleichen Menge Alkohol und 1 gr. Zinkstaub wieder in Röhren eingeschlossen und $^1/_2$ Stunde auf 60—65° erwärmt. Nach Verlauf dieser Zeit wurden die Röhren wie oben behandelt.

a) aus dem Dibromür von 114—115° Sp. erhielt man 2,0080 gr. AgBr,

b) aus dem Dibromür von 117—118° Sp. erhielt man 1,1321 gr. AgBr.

Zersetzt waren:

a) 80,65%. b) 58,79%.

Es ist somit auch die Verschiedenheit der beiden Pentoylendibromüre sicher festgestellt.

Vorliegende Arbeit wurde im Sommersemester 1888 und in der ersten Hälfte des Wintersemesters 1888/89 im ersten chemischen Laboratorium der Universität Leipzig auf Anregung des Herrn Professors Dr. Johannes Wislicenus ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. J. Wislicenus für den mir im reichsten Masse erwiesenen Beistand und Rat meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

VITA.

Verfasser vorstehender Arbeit, Hermann Rahne, wurde am 19. Januar 1864 zu Zerbst in Anhalt geboren. Derselbe besuchte von Ostern 1871 bis Michaelis 1882 die höhere Bürgerschule mit erweiterter Berechtigung, später Realprogymnasium seiner Vaterstadt, wo er sich das Reifezeugniss für die Prima eines Realgymnasiums erwarb. Von Michaelis 1882 bis zu demselben Termin 1883 besuchte er das Realgymnasium zu Bernburg und hierauf das Realgymnasium zu Osterode am Harz, woselbst er im Herbst 1884 nach absolvirtem Examen mit dem Zeugniss der Reife zur Universität entlassen wurde. Um sich dem Studium der Naturwissenschaften, besonders der Chemie zu widmen, verweilte er 1 Semester in Berlin, 2 Semester in München und 6 Semester in Leipzig, woselbst er zugleich seiner Heerespflicht genügte.

Er besuchte die Vorlesungen der Herren Professoren v. Bayer, Gabriel, Garcke, Haushofer, Hofmann, Liebreich, Paalzow, Pinner, Tiemann, Wiedemann, Wislicenus, Zirkel, der Herren Privatdocenten Behrend, Königs, Löw, Will, ausserdem das Praktikum der Herren Professoren v. Bayer, Haushofer, Knop und Wislicenus.